

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01D 53/22, 35/06, H01M 8/10, B01D 71/02, 53/32		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/62620 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Dezember 1999 (09.12.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/00875 (22) Internationales Anmeldedatum: 20. März 1999 (20.03.99)		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CZ, JP, NO, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 198 24 666.8 3. Juni 1998 (03.06.98) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): CREALVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, D-45772 Marl (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): HYING, Christian [DE/DE]; Münsterstrasse 32, D-46414 Rhede (DE). HÖRPEL, Gerhard [DE/DE]; Lerchenhain 84, D-48301 Nottuln (DE). PENTH, Bernd [DE/DE]; St.-Barbara-strasse 1, D-66822 Lebach (DE).</p>			
<p>(54) Title: ION-CONDUCTING COMPOSITE WHICH IS PERMEABLE TO MATTER, METHOD FOR PRODUCING SAID COMPOSITE, AND USE OF THE SAME</p> <p>(54) Bezeichnung: IONENLEITENDER, STOFFDURCHLÄSSIGER VERBUNDWERKSTOFF, VERFHAREN ZU DESSEN HERSTELLUNG UND DIE VERWENDUNG DES VERBUNDWERKSTOFFES</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to an ion-conducting composite which is permeable to matter, to a method for producing an ion-conducting composite which is permeable to matter, and to the use of this composite in various processes. Membranes or ion-conducting materials are used for various chemical and physical processes, e.g., electrolysis, electrodialysis. The membranes used are often polymer-based. These polymers are relatively non-resistant to solvents and high temperatures. Therefore, the aim of the invention is to provide an ion-conducting composite. The inventive composite consists of inorganic constituents or at least mainly of inorganic constituents, and is characterised in that it is very stable in relation to acids and high temperatures. According to the invention, ion-conducting materials or materials which will be ion-conducting after an additional treatment are added to a composite which is permeable to matter during production. Alternatively, the finished composite is treated with said materials.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft einen ionenleitenden, stoffdurchlässigen Verbundwerkstoff, ein Verfahren zur Herstellung eines ionenleitenden, stoffdurchlässigen Verbundwerkstoffes und die Nutzung dieses Verbundwerkstoffes in verschiedenen Prozessen. Für verschiedene chemische oder physikalische Prozesse, wie z.B. Elektrolyse, Elektrodialyse werden Membranen oder ionenleitende Werkstoffe verwendet. Häufig werden Membranen auf Basis von Polymeren eingesetzt. Diese Polymere sind relativ unbeständig gegenüber Lösemitteln und hohen Temperaturen. Vor diesem Hintergrund war es Ziel der vorliegenden Erfindung, einen ionenleitenden Verbundwerkstoff zur Verfügung zu stellen. Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff besteht aus anorganischen Bestandteilen oder zumindest überwiegend aus anorganischen Bestandteilen und zeichnet sich durch eine große Stabilität gegenüber Säuren und hohen Temperaturen aus. Erfindungsgemäß werden einem stoffdurchlässigen Verbundwerkstoff ionenleitende Materialien oder Materialien, die nach einer weiteren Behandlung ionenleitend werden, während der Herstellung zugesetzt oder der fertige Verbundwerkstoff wird mit diesen Materialien behandelt.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Ionenleitender, stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff, Verfahren zu dessen Herstellung und die Verwendung des Verbundwerkstoffes

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft einen stoffdurchlässigen Verbundwerkstoff, der ionenleitende Eigenschaften aufweist.

Ionenleitende Werkstoffe werden nach dem Stand der Technik in sehr großem Umfang in der Technik eingesetzt und für die verschiedensten Anwendungen genutzt. Hier wären vor allem 10 die Anwendungen in der Elektrodialyse als Anionen- bzw. Kationentauschermembranen zu nennen aber auch die Anwendung als Diaphragma in Elektrolyse- oder Membranelektrolysezellen sowie als Membran in Pervaporationsmodulen. Weitere Anwendungsfelder liegen im Bereich der Energiegewinnung mit Brennstoffzellen. Es gibt aber auch eine ganze Reihe von elektrochemischen oder katalysierten Reaktionen die an ionenleitenden Werkstoffen ablaufen, 15 bzw. von diesen katalysiert werden.

Zur Zeit werden für diese Anwendungen überwiegend Polymermaterialien eingesetzt, die ionische Gruppen tragen. Hier wären vor allem die modifizierten Polysulfone, Polyethersulfone, Polystyrole und modifiziertes Polyvinylidenfluorid bzw. Polytetrafluorethylen zu 20 nennen. Diese Materialien sind für die meisten Anwendungen in Ihren Leistungen vollkommen ausreichend. Allerdings sind diese Polymere im Temperaturbereich in dem sie verwendet werden können eingeschränkt. So findet ab einer Temperatur von ca. 120 °C entweder eine Erweichung des Materials statt, oder aber die Materialien sind dann nicht mehr ausreichend quellfähig, um eine gute Ionenleitung zu gewährleisten.

25 Anorganische Materialien wie Zeolithe oder andere Alumosilicate zeichnen sich zwar durch eine bessere Temperaturstabilität aus, sind aber häufig in sauren Medien nicht ausreichend stabil, so daß eine langsame Zersetzung der Materialien während des Betriebes stattfindet. Daher haben sie auch nur in einem begrenzten Bereich ihre Anwendungsfelder, wie zum 30 Beispiel in der Natriumsulfid-Schwefel-Zelle (Energiespeicherung) oder in einigen Elektrolyseapparaturen.

PCT/EP98/05939 beschreibt einen stoffdurchlässigen Verbundwerkstoff und ein Verfahren zu dessen Herstellung. Dieser stoffdurchlässige Verbundwerkstoff zeichnet sich durch eine hohe Temperaturstabilität aus, weist jedoch keine ionenleitenden Eigenschaften auf.

5

Ziel der vorliegenden Erfindung war es, ein auch bei Temperaturen von bis zu 250°C noch gut ionenleitendes Material zu finden, daß gleichzeitig unempfindlich gegenüber höheren Säurekonzentrationen ist.

10 Überraschender Weise wurde gefunden, daß ein stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff auf Basis zumindest eines durchbrochenen und stoffdurchlässigen Trägers, der auf zumindest einer Seite des Trägers und im Inneren des Trägers zumindest eine anorganische Komponente aufweist, die im wesentlichen zumindest eine Verbindung aus einem Metall, einem Halbmetall oder einem Mischmetall mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe 15 aufweist, unter Beibehaltung seiner guten Temperaturstabilität und Stabilität gegenüber Säuren, mit ionenleitende Eigenschaften ausgerüstet werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb ein stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff auf Basis zumindest eines durchbrochenen und stoffdurchlässigen Trägers, der auf zumindest 20 einer Seite des Trägers und im Inneren des Trägers zumindest eine anorganische Komponente aufweist, die im wesentlichen zumindest eine Verbindung aus einem Metall, einem Halbmetall oder einem Mischmetall mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe aufweist, der dadurch gekennzeichnet ist, daß er ionenleitende Eigenschaften aufweist.

25 Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoff auf Basis zumindest eines durchbrochenen und stoffdurchlässigen Trägers, der auf zumindest einer Seite des Trägers und im Inneren des Trägers zumindest eine anorganische Komponente aufweist, die im wesentlichen zumindest eine Verbindung aus einem Metall, einem Halbmetall oder einem Mischmetall mit zumindest einem Element der 3. 30 bis 7. Hauptgruppe aufweist, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Verbundwerkstoff mit ionenleitenden Eigenschaften hergestellt wird.

Auch ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung eines Verbundwerkstoffes gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 20 als Katalysator für sauer oder basisch katalysierten Reaktionen.

- 5 Der erfindungsgemäße ionenleitende Verbundwerkstoff zeichnet sich durch gute ionenleitende Eigenschaften aus. Entgegen der allgemeinen Annahme, daß gut ionenleitende Materialien porenfrei sein müssen, wurde gefunden, daß gut ionenleitfähige Materialien nicht absolut porenfrei sein müssen, sondern daß die Porengröße nur einen bestimmten Grenzwert unterschreiten muß. Sind die Oberflächen der Poren mit ionogenen Gruppen ausgestattet, so
10 findet eine Ionenleitung in Form eines Oberflächendiffusionsmechanismus statt. Dieser Mechanismus der Ionewanderung führt, eine recht hohe Porösität vorausgesetzt, zu hohen Ionenflüssen durch das Material, so daß Stromdichten von mehr als 50 mA cm^{-2} erreicht werden können.
- 15 Für den Einsatz von Membranen in der Elektrodialyse oder als protonenleitende Membran in Brennstoffzellen ist nicht nur eine gute Leitfähigkeit, sondern auch eine möglichst hohe Permselektivität notwendig. Auch diese Voraussetzung erfüllt der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff gut. Die Permselektivitäten der als Membranmaterialien eingesetzten erfindungsgemäßen ionenleitenden Verbundwerkstoffe liegt je nach verwendetem Material im
20 Bereich von 0,75 bis 0,98.

Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff wird im folgenden beispielhaft beschrieben, ohne darauf beschränkt zu sein.

- 25 Der erfindungsgemäße stoffdurchlässige Verbundwerkstoff auf Basis zumindest eines durchbrochenen und stoffdurchlässigen Trägers, der auf zumindest einer Seite des Trägers und im Inneren des Trägers zumindest eine anorganische Komponente aufweist, die im wesentlichen zumindest eine Verbindung aus einem Metall, einem Halbmetall oder einem Mischmetall mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe aufweist, weist
30 ionenleitende Eigenschaften auf. Unter dem Inneren eines Trägers werden in der vorliegenden Erfindung Hohlräume oder Poren in einem Träger verstanden.

- Erfindungsgemäß kann der durchbrochene und stoffdurchlässige Träger Zwischenräume mit einer Größe von 0,02 bis 500 µm aufweisen. Die Zwischenräume können Poren, Maschen, Löcher, Kristallgitterzwischenräume oder Hohlräume sein. Der Träger kann zumindest ein Material, ausgewählt aus Kohlenstoff, Metallen, Legierungen, Glas, Keramiken, Mineralien, Kunststoffen, amorphen Substanzen, Naturprodukten, Verbundstoffen oder aus zumindest einer Kombination dieser Materialien, aufweisen. Die Träger, welche die vorgenannten Materialien aufweisen können, können durch eine chemische, thermische oder einer mechanischen Behandlungsmethode oder einer Kombination der Behandlungsmethoden modifiziert worden sein. Vorzugsweise weist der Verbundwerkstoff einen Träger, der zumindest ein Metall, eine Naturfaser oder einen Kunststoff aufweist auf, der nach zumindest einer mechanischen Verformungstechnik bzw. Behandlungsmethode, wie z.B. Ziehen, Stauchen, Walken, Walzen, Recken oder Schmieden modifiziert wurde. Ganz besonders bevorzugt weist der Verbundwerkstoff zumindest einen Träger, der zumindest verwobene, verklebte, verfilzte oder keramisch gebundene Fasern, oder zumindest gesinterte oder verklebte Formkörper, Kugeln oder Partikel aufweist, auf. In einer weiteren bevorzugten Ausführung kann ein perforierter Träger verwendet werden. Stoffdurchlässige Träger können auch solche sein, die durch Laserbehandlung oder Ionenstrahlbehandlung stoffdurchlässig werden oder gemacht worden sind.
- Es kann vorteilhaft sein, wenn der Träger Fasern aus zumindest einem Material, ausgewählt aus Kohlenstoff, Metallen, Legierungen, Keramiken, Glas, Mineralien, Kunststoffen, amorphen Substanzen, Verbundstoffen und Naturprodukten oder Fasern aus zumindest einer Kombination dieser Materialien, wie z.B. Asbest, Glasfasern, Kohlefasern, Metalldrähte, Stahldrähte, Steinwollfasern, Polyamidfasern, Kokosfasern, beschichtete Fasern, aufweist.
- Vorzugsweise werden Träger verwendet, die verwobene Fasern aus Metall oder Legierungen aufweist. Als Fasern aus Metall können auch Drähte dienen. Ganz besonders bevorzugt weist der Verbundwerkstoff einen Träger auf, der zumindest ein Gewebe aus Stahl oder Edelstahl, wie z.B. aus Stahldrähten, Stahlfasern, Edelstahldrähten oder Edelstahlfasern durch Weben hergestellte Gewebe, aufweist, welches vorzugsweise Maschenweite von 5 bis 500 µm, besonders bevorzugt Maschenweiten von 50 bis 500 µm und ganz besonders bevorzugt Maschenweiten von 70 bis 120 µm, aufweist.

Der Träger des Verbundwerkstoffes kann aber auch zumindest ein Streckmetall mit einer Porengröße von 5 bis 500 µm aufweisen. Erfindungsgemäß kann der Träger aber auch zumindest ein körniges, gesintertes Metall, ein gesintertes Glas oder ein Metallvlies mit einer Porenweite von 0,1 µm bis 500 µm, vorzugsweise von 3 bis 60 µm, aufweisen.

5

Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff weist vorzugsweise zumindest einen Träger auf, der zumindest Aluminium, Silicium, Cobalt, Mangan, Zink, Vanadium, Molybdän, Indium, Blei, Wismuth, Silber, Gold, Nickel, Kupfer, Eisen, Titan, Platin, Edelstahl, Stahl, Messing, eine Legierung aus diesen Materialien oder ein mit Au, Ag, Pb, Ti, Ni, Cr, Pt, Pd, Rh, Ru und/oder 10 Ti beschichtetes Material aufweist.

Die im erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff vorhandene anorganische Komponente kann zumindest eine Verbindung aus zumindest einem Metall, Halbmetall oder Mischmetall mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe des Periodensystems oder zumindest eine 15 Mischung dieser Verbindungen aufweisen. Dabei können die Verbindungen der Metalle, Halbmetalle oder Mischmetalle zumindest Elemente der Nebengruppenelemente und der 3. bis 5. Hauptgruppe oder zumindest Elemente der Nebengruppenelemente oder der 3. bis 5. Hauptgruppe aufweisen, wobei diese Verbindungen eine Korngröße von 0,001 bis 25 µm aufweisen. Vorzugsweise weist die anorganische Komponente zumindest eine Verbindung 20 eines Elementes der 3. bis 8. Nebengruppe oder zumindest eines Elementes der 3. bis 5. Hauptgruppe mit zumindest einem der Elemente Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, Ge, Si, C, Ga, Al oder B oder zumindest eine Verbindung eines Elementes der 3. bis 8. Nebengruppe und zumindest eines Elementes der 3. bis 5. Hauptgruppe mit zumindest einem der Elemente Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, Ge, Si, C, Ga, Al oder B oder eine Mischung dieser Verbindungen auf. 25 Besonders bevorzugt weist die anorganische Komponente zumindest eine Verbindung zumindest eines der Elemente Sc, Y, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb oder Bi mit zumindest einem der Elemente Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, C, Si, Ge oder Ga, wie z.B. TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 , BC, SiC, Fe_3O_4 , SiN, SiP, Nitride, Sulfate, Phosphide, Silicide, Spinelle oder Yttriumaluminiumgranat, oder eines dieser der 30 Elemente selbst auf. Die anorganische Komponente kann auch Alumosilicate, Aluminiumphosphate, Zeolithe oder partiell ausgetauschte Zeolithe, wie z.B. ZSM-5, Na-ZSM-5 oder Fe-ZSM-5 oder amorphe mikroporöse Mischoxide, die bis zu 20 % nicht

hydrolisierbare organische Verbindungen enthalten können, wie z.B. Vanadinoxid-Silizium-oxid-Glas oder Aluminiumoxid-Siliciumoxid-Methylsiliciumsesquioxid-Gläser, aufweisen.

- 5 Vorzugsweise liegt zumindest eine anorganische Komponente in einer Korngrößenfraktion mit einer Korngröße von 1 bis 250 nm oder mit einer Korngröße von 260 bis 10.000 nm vor.

Es kann vorteilhaft sein, wenn der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff zumindest zwei Korngrößenfraktionen zumindest einer anorganischen Komponente aufweist. Ebenso kann es 10 vorteilhaft sein, wenn der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff zumindest zwei Korngrößenfraktionen von zumindest zwei anorganischen Komponenten aufweist. Das Korngrößenverhältnis kann von 1 : 1 bis 1 : 10.000, vorzugsweise von 1 : 1 bis 1 : 100 betragen. Das Mengenverhältnis der Korngrößenfraktionen im Verbundwerkstoff kann vorzugsweise von 0,01 : 1 bis 1 : 0,01 betragen.

15

Die Stoffdurchlässigkeit des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes wird durch die Korngröße der verwendeten zumindest einen anorganischen Komponente auf Teilchen mit einer bestimmten maximalen Größe begrenzt.

- 20 Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff zeichnet sich dadurch aus, daß er ionenleitende Eigenschaften besitzt und das er insbesondere bei einer Temperatur von -40 °C bis 300 °C, vorzugsweise von -10 °C bis 200 °C ionenleitend ist.

Der Verbundwerkstoff weist zumindest ein anorganisches und/oder organisches Material auf, 25 das ionenleitende Eigenschaften aufweist. Dieses Material kann als Beimischung im Gefüge des Verbundwerkstoffes enthalten sein. Es kann aber ebenso vorteilhaft sein, wenn die inneren und/oder äußeren Oberflächen der im Verbundwerkstoff vorhandenen Partikel mit einer Schicht aus einem anorganischen und/oder anorganischen Material überzogen sind.

- 30 Solche Schichten weisen eine Dicke von 0,0001 bis 1 µm, vorzugsweise eine Dicke von 0,001 bis 0,05 µm, auf.

In einer besonderen Ausführungsart des erfindungsgemäßen ionenleitenden Verbundwerkstoffes ist zumindest ein anorganisches und/oder organisches Material, welches ionenleitende Eigenschaften aufweist, in den Zwischenkornvolumen des Verbundwerkstoffes vorhanden. Dieses Material füllt das Zwischenkornvolumen ganz oder teilweise, vorzugsweise ganz aus.

- 5 Im besonderen füllt zumindest ein anorganisches und/oder organisches Material, welches ionenleitende Eigenschaften aufweist, die Zwischenräume des Verbundwerkstoffes aus.

Es kann vorteilhaft sein, wenn das ionenleitende Material ionische Gruppen aus der Gruppe der Alkylsulfonsäure-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Alkylphosphonsäure-, Dialkylphosphinsäure-, Carbonsäure-, tetra-Organylammmonium-, tetra-Organylphosphoniumgruppen oder Gemische dieser Gruppen gleicher Ladung aufweist. Diese ionischen Gruppen können chemisch und/oder physikalisch an anorganische Partikel gebundene organische Verbindungen sein. Vorzugsweise werden die ionischen Gruppen über Aryl- und/oder Alkylketten mit der inneren und/oder äußeren Oberfläche der im Verbundwerkstoff vorhandenen Partikel verbunden.

Das ionenleitende Material des Verbundwerkstoffes kann auch ein organisches ionenleitendes Material, wie z.B. ein Polymer sein. Besonders bevorzugt handelt es sich bei diesem Polymer um ein sulfonierte Polytetrafluorethylen, ein sulfonierte Polyvinylidenfluorid, ein 20 aminolysiertes Polytetrafluorethylen, ein aminolysiertes Polyvinylidenfluorid, ein sulfonierte Polysulfon, ein aminolysiertes Polysulfon, ein sulfonierte Polyetherimid, ein aminolysiertes Polyetherimid oder ein Gemisch aus diesen Polymeren.

Als anorganische ionenleitende Materialien kann im Verbundwerkstoff zumindest eine 25 Verbindung aus der Gruppe der Oxide, Phosphate, Phosphide, Phosphonate, Sulfate, Sulfonate, Vanadate, Stannate, Plumbate, Chromate, Wolframate, Molybdate, Manganate, Titanate, Silikate, Alumosilikate und Aluminat oder Gemische dieser Verbindungen zumindest eines der Elemente Al, K, Na, Ti, Fe, Zr, Y, Va, W, Mo, Ca, Mg, Li, Cr, Mn, Co, Ni, Cu oder Zn oder ein Gemisch dieser Elemente vorhanden sein.

30

Als anorganische ionenleitende Materialien kann aber auch zumindest eine teilhydrolysierte Verbindung aus der Gruppe der Oxide, Phosphate, Phosphite, Phosphonate, Sulfate, Sulfonate,

Vanadate, Stannate, Plumbate, Chromate, Wolframate, Molybdate, Manganate, Titanate, Silikate, Alumosilikate und Aluminate oder Gemische dieser Verbindungen zumindest eines der Elemente Al, K, Na, Ti, Fe, Zr, Y, Va, W, Mo, Ca, Mg, Li, Cr, Mn, Co, Ni, Cu oder Zn oder ein Gemisch dieser Elemente vorhanden sein. Vorzugsweise ist als anorganisches ionenleitendes Material zumindest eine amorphe und/oder kristalline Verbindung zumindest eines der Elemente Zr, Si, Ti, Al, Y oder Vanadium oder teilweise nicht hydrolysierbare Gruppen tragende Siliziumverbindungen, oder Gemische dieser Elemente oder Verbindungen, im erfindungsgemäßen ionenleitenden Verbundwerkstoff vorhanden.

10

Der erfindungsgemäße ionenleitende Verbundwerkstoff kann flexibel sein. Vorzugsweise ist der ionenleitende Verbundwerkstoff bis zu einem kleinsten Radius von 1 mm biegbar.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines ionenleitenden Verbundwerkstoffes wird im folgenden beispielhaft beschrieben, ohne daß das erfindungsgemäße Verfahren auf diese Herstellung beschränkt sein soll.

Die ionenleitenden, stoffdurchlässigen Verbundwerkstoffe können auf verschiedenen Wegen hergestellt werden. Zum einen können bei der Herstellung eines Verbundwerkstoffes ionenleitende Materialien oder Materialien, die nach einer weiteren Behandlung ionenleitende Eigenschaften aufweisen, eingesetzt werden. Zum anderen können schon vorhandene stoffdurchlässige Verbundwerkstoffe mit ionenleitenden Materialien oder mit Materialien, die nach einer weiteren Behandlung ionenleitende Eigenschaften aufweisen, behandelt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes der ionenleitende Eigenschaften aufweist bedient sich eines Verfahrens zur Herstellung eines Verbundwerkstoff auf Basis zumindest eines durchbrochenen und stoffdurchlässigen Trägers, der auf zumindest einer Seite des Trägers und im Inneren des Trägers zumindest eine anorganische Komponente aufweist, die im wesentlichen zumindest eine Verbindung aus einem Metall, einem Halbmetall oder einem Mischmetall mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe aufweist. Dieses Herstellungsverfahren wird in PCT/EP98/05939 ausführlich beschrieben.

Bei diesem Verfahren zur Herstellung des Verbundwerkstoffes wird in und auf zumindest einen durchbrochenen und stoffdurchlässigen Träger, zumindest eine Suspension gebracht, die zumindest eine anorganische Komponente, aus zumindest einer Verbindung zumindest eines Metalls, eines Halbmetalls oder eines Mischmetalls mit zumindest einem der Elemente der 3. 5 bis 7. Hauptgruppe, aufweist und durch zumindest einmaliges Erwärmen wird die Suspension auf oder im oder auf und im Trägermaterial verfestigt.

Bei diesem Verfahren kann es vorteilhaft sein, die Suspension auf und in oder aber auf oder in zumindest einen Träger durch Aufdrucken, Aufpressen, Einpressen Aufrollen, Aufrakeln, 10 Aufstreichen, Tauchen, Spritzen oder Aufgießen zu bringen.

Der durchbrochene und stoffdurchlässige Träger auf den oder in den oder aber auf den und in den zumindest eine Suspension gebracht wird kann zumindest ein Material, ausgewählt aus Kohlenstoff, Metallen, Legierungen, Keramiken, Mineralien, Kunststoffen, amorphen 15 Substanzen, Naturprodukten, Verbundstoffen, Verbundwerkstoffen oder aus zumindest einer Kombination dieser Materialien aufweisen. Als stoffdurchlässige Träger können auch solche verwendet werden, die durch Behandlung mit Laserstrahlen oder Ionenstrahlen stoffdurchlässig gemacht wurden. Vorzugsweise werden als Träger Gewebe aus Fasern oder Drähten der oben angegeben Materialien, wie z.B. Metallgewebe oder Kunststoffgewebe verwendet.

20

Die verwendete Suspension, die zumindest eine anorganische Komponente und zumindest ein Metalloxidsol, zumindest ein Halbmetalloxidsol oder zumindest ein Mischmetalloxidsol oder eine Mischung dieser Sole aufweisen kann, kann durch Suspendieren zumindest einer anorganischen Komponente in zumindest einem dieser Sole hergestellt werden.

25

Die Sole werden durch Hydrolisieren zumindest einer Verbindung, vorzugsweise zumindest einer Metallverbindung, zumindest einer Halbmetallverbindung oder zumindest einer Mischmetallverbindung mit zumindest einer Flüssigkeit, einem Feststoff oder einem Gas erhalten, wobei es vorteilhaft sein kann, wenn als Flüssigkeit z.B. Wasser, Alkohol oder eine 30 Säure, als Feststoff Eis oder als Gas Wasserdampf oder zumindest eine Kombination dieser Flüssigkeiten, Feststoffe oder Gase eingesetzt wird. Ebenso kann es vorteilhaft sein, die zu hydrolisierende Verbindung vor der Hydrolyse in Alkohol oder eine Säure oder eine

- Kombination dieser Flüssigkeiten zu geben. Als zu hydrolysierende Verbindung wird vorzugsweise zumindest ein Metallnitrat, ein Metallchlorid, ein Metallcarbonat, eine Metallalkoholatverbindung oder zumindest eine Halbmetallalkoholatverbindung, besonders bevorzugt zumindest eine Metallalkoholatverbindung, ein Metallnitrat, ein Metallchlorid, ein
5 Metallcarbonat oder zumindest eine Halbmetallalkoholatverbindung ausgewählt aus den Verbindungen der Elemente Ti, Zr, Al, Si, Sn, Ce und Y oder der Lanthanoiden und Actinoiden, wie z.B. Titanalkoholate, wie z.B. Titanisopropylat, Siliziumalkoholate, Zirkoniumalkoholate, oder ein Metallnitrat, wie z.B. Zirkoniumnitrat, hydrolysiert.
- 10 Es kann vorteilhaft sein, die Hydrolyse der zu hydrolysierenden Verbindungen mit zumindest dem halben Molverhältnis Wasser, Wasserdampf oder Eis, bezogen auf die hydrolysierbare Gruppe, der hydrolysierbaren Verbindung, durchzuführen.
- Die hydrolysierte Verbindung kann zum Peptisieren mit zumindest einer organischen oder
15 anorganischen Säure, vorzugsweise mit einer 10 bis 60 %igen organischen oder anorganischen Säure, besonders bevorzugt mit einer Mineralsäure, ausgewählt aus Schwefelsäure, Salzsäure, Perchlorsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure oder einer Mischung dieser Säuren behandelt werden.
- 20 Es können nicht nur Sole verwendet werden, die wie oben beschrieben hergestellt wurden, sondern auch handelsübliche Sole, wie z.B. Titannitratsol, Zirkonnitratsol oder Silicasol.
- Es kann vorteilhaft sein, wenn zumindest eine anorganische Komponente, welche eine Korngöße von 1 bis 10.000 nm aufweist, in zumindest einem Sol suspendiert wird.
25 Vorzugsweise wird eine anorganische Komponente, die zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus Metallverbindungen, Halbmetallverbindungen, Mischmetallverbindungen und Metallmischverbindungen mit zumindest einem der Elemente der 3. bis 7. Hauptgruppe, oder zumindest eine Mischung dieser Verbindungen aufweist, suspendiert. Besonders bevorzugt wird zumindest eine anorganische Komponente, die zumindest eine Verbindung aus den
30 Oxiden der Nebengruppenelemente oder den Elementen der 3. bis 5. Hauptgruppe, vorzugsweise Oxide ausgewählt aus den Oxiden der Elemente Sc, Y, Ti, Zr, Nb, Ce, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, B, Al, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb und Bi, wie z.B. Y_2O_3 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ,

SiO₂, Al₂O₃ aufweist, suspendiert. Die anorganische Komponente kann auch Alumosilicate, Aluminiumphosphate, Zeolithe oder partiell ausgetauschte Zeolithe, wie z.B. ZSM-5, Na-ZSM-5 oder Fe-ZSM-5 oder amorphe mikroporöse Mischoxide, die bis zu 20 % nicht hydrolysierte organische Verbindungen enthalten können, wie z.B. Vanadinoxid-Silizium-5-oxid-Glas oder Aluminiumoxid-Siliciumoxid-Methylsiliciumsesquioxid-Gläser, aufweisen.

Vorzugsweise beträgt der Massenanteil der suspendierten Komponente das 0,1 bis 500-fache der eingesetzten hydrolysierten Verbindung.

Durch die geeignete Wahl der Korngröße der suspendierten Verbindungen in Abhängigkeit von der Größe der Poren, Löcher oder Zwischenräume des durchbrochenen stoffdurchlässigen Trägers, aber auch durch die Schichtdicke des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes sowie das anteilige Verhältnis Sol-Lösungsmittel-Metallocid lässt sich die Rißfreiheit im erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff optimieren.

Bei der Verwendung eines Maschengewebes mit einer Maschenweite von z.B. 100 µm können zur Erhöhung der Rißfreiheit vorzugsweise Suspensionen verwendet werden, die eine suspendierte Verbindung mit einer Korngröße von mindestens 0,7 µm aufweist. Im allgemeinen sollte das Verhältnis Korngröße zu Maschen- bzw. Porengröße von 1 : 1.000 bis 50 : 1.000 betragen. Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff kann vorzugsweise eine Dicke von 5 bis 1000 µm, besonders bevorzugt von 50 bis 150 µm, aufweisen. Die Suspension aus Sol und zu suspendierenden Verbindungen weist vorzugsweise ein Verhältnis Sol zu suspendierenden Verbindungen von 0,1 : 100 bis 100 : 0,1, vorzugsweise von 0,1 : 10 bis 10 : 0,1 Gewichtsteilen auf.

25

Die auf oder im oder aber auf und im Träger vorhandene Suspension kann durch Erwärmen dieses Verbundes auf 50 bis 1.000 °C verfestigt werden. In einer besonderen Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dieser Verbund für 10 min. bis 5 Stunden einer Temperatur von 50 bis 100 °C ausgesetzt. In einer weiteren besonderen Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dieser Verbund für 1 Sekunde bis 10 Minuten einer Temperatur von 100 bis 800 °C ausgesetzt.

- Das erfindungsgemäße Erwärmen des Verbundes kann mittels erwärmerter Luft, Heißluft, Infrarotstrahlung, Mikrowellenstrahlung oder elektrisch erzeugter Wärme, erfolgen. In einer besonderen Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens kann es vorteilhaft sein, wenn das Erwärmen des Verbundes unter Nutzung des Trägermaterials als elektrische
5 Widerstandheizung erfolgt. Zu diesem Zweck kann über zumindest zwei Kontakte der Träger an eine Stromquelle angeschlossen werden. Je nach Stärke der Stromquelle und Höhe der abgegebenen Spannung heizt sich der Träger bei eingeschaltetem Strom auf und die in und auf seiner Oberfläche vorhandene Suspension kann durch diese Erwärmung verfestigt werden.
- 10 In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das Verfestigen der Suspension dadurch erreicht werden, daß die Suspension auf oder in oder aber auf und in einen vorgewärmten Träger gebracht wird und somit direkt nach dem Aufbringen verfestigt wird.
- 15 Erfindungsgemäß kann der ionenleitende Verbundwerkstoff durch Einsatz zumindest einer polymergebundener Brönstedtsäure oder -base bei der Herstellung des Verbundwerkstoffes erhalten werden. Vorzugsweise kann der ionenleitende Verbundwerkstoff durch Einsatz zumindest eines Sols, das Festladungen tragende Polymerpartikel oder Polyelektrolytlösungen umfaßt, erhalten werden. Es kann vorteilhaft sein, wenn die Festladungen tragende Polymeren
20 oder der Polyelektrolyten einen Schmelz- oder Erweichungspunkt unterhalb von 500°C aufweisen. Vorzugsweise werden als Festladungen tragende Polymere oder Polyelektrolyte sulfonierte Polytetrafluoroethylen, sulfonierte Polyvinylidenfluorid, aminolysiertes Polytetrafluorethylen, aminolysiertes Polyvinylidenfluorid, sulfonierte Polysulfon, aminolysiertes Polysulfon, sulfonierte Polyetherimid, aminolysiertes Polyetherimid oder ein
25 Gemisch aus diesen verwendet. Der Anteil der Festladungen tragenden Polymeren oder der Polyelektrolyten im eingesetzten Sol beträgt vorzugsweise von 0,001 Gew.-% und 50,0 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 % und 25 %. Während der Herstellung und Bearbeitung des ionenleitenden Verbundwerkstoffes kann das Polymer sich chemisch und physikalisch oder chemisch oder physikalisch verändern.

30

Durch Zugabe einer geringen Menge eines Polymers das saure oder basische Gruppen trägt, und zudem noch eine gewisse Temperaturstabilität besitzt, wie z.B. Nafion[®], zum Sol, welches

- für die Herstellung des Verbundwerkstoffes eingesetzt wird, lässt sich ein ionenleitender stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff herstellen mit besonderen Eigenschaften herstellen. Bei der Verfestigung des Materials kommt es zum Aufschmelzen des Polymers. Dieses legt sich als dünner Film um die jeweiligen anorganischen Partikel und somit bilden sich dann an den
- 5 Oberflächen ionogen ausgestattete Poren, die sehr gut für die Ionenleitung geeignet sind. Durch die kurzzeitige Temperaturbehandlung kommt es nur zu einem sehr geringfügigen Abbau der Ladungen im Polymer. Erhöht man den Polymeranteil bei der Herstellung, so werden die Schichten auf den Partikeln immer größer, bis der Punkt erreicht wird, an dem die Poren vollständig gefüllt werden. Dadurch erhält man direkt in einem Prozeßschritt einen
- 10 durch den porösen Träger unterstützten unporösen ionenleitenden Verbundwerkstoff. Dieser hat eine um die Partikelmenge verringerte Ionenleitfähigkeit, besitzt aber eine bessere mechanische Festigkeit als das Ausgangsmaterial. Dies gilt vor allem für Anwendungen bei höheren Temperaturen.
- 15 Der ionenleitende Verbundwerkstoff kann aber auch durch Einsatz eines Sols, welches zumindest ein ionenleitendes Material oder zumindest ein Material aufweist, welches nach einer weiteren Behandlung ionenleitende Eigenschaften aufweist, bei der Herstellung des Verbundwerkstoffes erhalten werden. Vorzugsweise werden dem Sol Materialien zugesetzt, die zur Bildung von anorganischen ionenleitenden Schichten auf den inneren und/oder äußeren
- 20 Oberflächen der im Verbundwerkstoff enthaltenen Partikel führen.

Erfnungsgemäß kann das Sol durch Hydrolysieren zumindest einer Metallverbindung, zumindest einer Halbmetallverbindung oder zumindest einer Mischmetallverbindung oder eine Kombination dieser Verbindungen mit einer Flüssigkeit, einem Gas und/oder einem Feststoff

25 erhalten werden. Als Flüssigkeit, Gas und/oder Feststoff zur Hydrolyse wird vorzugsweise Wasser, Wasserdampf, Eis, Alkohol oder Säure oder eine Kombination dieser Verbindungen eingesetzt. Es kann vorteilhaft sein, die zu hydrolysierende Verbindung vor der Hydrolyse in Alkohol und/oder in eine Säure zu geben. Vorzugsweise wird zumindest ein Nitrat, Chlorid, Carbonat oder ein Alkoholat eines Metalls oder Halbmetalls hydrolysiert. Ganz besonders

30 bevorzugt ist das zu hydrolisierende Nitrat, Chlorid, Carbonat, oder Alkoholat eine Verbindung der Elemente Ti, Zr, V, Mn, W, Mo, Cr, Al, Si, Sn und/oder Y.

Es kann vorteilhaft sein, wenn eine zu hydrolysierende Verbindung nicht hydrolysierbare Gruppen neben hydrolysierbaren Gruppen trägt. Vorzugsweise wird als eine solche zu hydrolysierende Verbindung eine Alkyl-trialkoxi- oder Dialkyl-dialkoxi- oder Trialkyl-alkoxi-verbindung der Element Silizium verwendet.

5

Die ionenleitende Komponente an den inneren und/oder äußeren Oberflächen sind dann nicht vollständig umgesetzte Hydroxyl-Gruppen, die im Kristallgitter gebunden sind und daher nur eine Oberflächendiffusion zulassen, ohne selbst angegriffen zu werden. Setzt man nun noch Zeolithe oder β -Alumosilikate als Partikel dem Sol zu, so erhält man einen nahezu 10 gleichmäßigen Verbundwerkstoff, der nahezu gleichmäßige Ionenleitungseigenschaften zeigt.

Erfindungsgemäß kann dem Sol zur Herstellung des Verbundwerkstoffes zumindest eine in Wasser und/oder Alkohol lösliche Säure oder Base zugegeben werden. Vorzugsweise wird eine Säure oder Base der Elemente Na, Mg, K, Ca, V, Y, Ti, Cr, W, Mo, Zr, Mn, Al, Si, P 15 oder S zugegeben.

Das Sol, welches zur erfundungsgemäßen Herstellung des ionenleitenden Verbundwerkstoffes eingesetzt wird, kann auch nichtstöchiometrische Metall-, Halbmetall- oder Nichtmetalloxide beziehungsweise Hydroxide umfassen, die durch Änderung der Oxidationsstufe des 20 entsprechenden Elements erzeugt wurden. Die Änderung der Oxidationsstufe kann durch Reaktion mit organische Verbindungen oder anorganische Verbindungen oder durch elektrochemische Reaktionen erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Änderung der Oxidationsstufe durch Reaktion mit einem Alkohol, Aldehyd, Zucker, Ether, Olefin, Peroxid oder Metallsalz. Verbindungen die auf diese Weise die Oxidationsstufe ändern können z.B. Cr, 25 Mn, V, Ti, Sn, Fe, Mo, W oder Pb sein.

Erfindungsgemäß kann es vorteilhaft sein, wenn dem Sol Substanzen zugesetzt werden, die zur Bildung von anorganischen ionenleitenden Strukturen führen. Solche Substanzen können z.B. Zeolith- und/oder β -Alumosilikatpartikel sein.

30

Auf diese Weise läßt sich z.B. ein fast ausschließlich aus anorganischen Stoffen aufgebauter ionenleitender stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff erfundungsgemäß herstellen. Hierbei muß

größerer Wert auf die Zusammensetzung des Sols gelegt werden, da ein Gemisch aus verschiedenen hydrolysierbaren Komponenten eingesetzt werden muß. Diese einzelnen Komponenten müssen sorgfältig gemäß ihrer Hydrolysegeschwindigkeit aufeinander abgestimmt werden. Es ist auch möglich, die nicht stöchiometrischen Metalloxidhydrat-Sole 5 durch entsprechende Redoxreaktionen zu erzeugen. Recht gut sind auf diesem Wege die Metalloxidhydrate der Elemente Cr, Mn, V, Ti, Sn, Fe, Mo, W oder Pb zugänglich. Die ionenleitende Verbindung an den inneren und äußeren Oberflächen sind dann verschiedene teilweise hydrolysierte oder nicht hydrolysierte Oxide, Phosphate, Phosphide, Phosphonate, Stannate, Plumbate, Chromate, Sulfate, Sulfonate, Vanadate, Wolframate, Molybdate, 10 Manganate, Titanate, Silikate oder Gemische dieser der Elemente Al, K, Na, Ti, Fe, Zr, Y, Va, W, Mo, Ca, Mg, Li, Cr, Mn, Co, Ni, Cu oder Zn oder Gemische dieser Elemente.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsart des erfundungsgemäßen Verfahrens können schon vorhandene stoffdurchlässige ionenleitende oder nicht ionenleitende Verbundwerkstoffe 15 mit ionenleitenden Materialien oder mit Materialien, die nach einer weiteren Behandlung ionenleitende Eigenschaften aufweisen, behandelt werden. Solche Verbundwerkstoffe können handelsübliche stoffdurchlässige Werkstoffe oder Verbundwerkstoffe sein oder aber Verbundwerkstoffe, wie sie z.B. in PCT/EP98/05939 beschrieben werden. Es ist aber auch möglich Verbundwerkstoffe einzusetzen, die nach dem oben beschriebenen Verfahren erhalten 20 wurden.

Erfundungsgemäß werden ionenleitende stoffdurchlässige Verbundwerkstoff durch Behandlung eines Verbundwerkstoffes, der eine Porenweite von 0,001 bis 5 µm und keine ionenleitenden oder ionenleitende Eigenschaften aufweist, mit zumindest einem ionenleitenden Material oder 25 mit zumindest einem Material, welches nach einer weiteren Behandlung ionenleitende Eigenschaften aufweist, erhalten.

Die Behandlung des Verbundwerkstoffes mit zumindest einem ionenleitenden Material oder zumindest einem Material, welches nach einer weiteren Behandlung ionenleitende 30 Eigenschaften aufweist, kann durch Tränken, Tauchen, Bestreichen, Aufwalzen, Aufräkeln, Besprühen oder andere Beschichtungstechniken erfolgen. Der Verbundwerkstoff wird nach der Behandlung mit zumindest einem ionenleitenden Material oder zumindest einem Material,

welches nach einer weiteren Behandlung ionenleitende Eigenschaften aufweist, vorzugsweise thermisch behandelt. Besonders bevorzugt erfolgt die thermische Behandlung bei einer Temperatur von 100 bis 700 °C.

- 5 Vorzugsweise wird das ionenleitende Material oder das Material, welches nach einer weiteren Behandlung ionenleitende Eigenschaften aufweist, in Form einer Lösung mit einem Lösungsmittelanteil von 1 bis 99,8 % auf den Verbundwerkstoff aufgebracht. Erfindungsgemäß können als Material zur Herstellung des ionenleitenden Verbundwerkstoff's Polyorganylsiloxane, die zumindest einen ionischen Bestandteil aufweisen, eingesetzt werden.
- 10 Die Polyorganylsiloxane können unter anderem Polyalkyl- und/oder Polyarylsiloxane und/oder weitere Bestandteile umfassen.

Es kann vorteilhaft sein, wenn als Material zur Herstellung des ionenleitenden Verbundwerkstoff's zumindest eine Brönstedtsäure oder -base eingesetzt wird. Ebenso kann es
15 vorteilhaft sein, wenn als Material zur Herstellung des ionenleitenden Verbundwerkstoff's zumindest eine saure und/oder basische Gruppen enthaltende Trialkoxysilanlösung oder -suspension eingesetzt wird. Vorzugsweise ist zumindest eine der sauren oder basischen Gruppen eine quartäre Ammonium-, Phosphonium-, Alkylsulfonsäure-, Carbonsäure- oder Phosphonsäuregruppe.

- 20 So kann man mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens z.B. einen bereits bestehenden stoffdurchlässigen Verbundwerkstoff nachträglich durch die Behandlung mit einem Silan ionisch ausstatten. Dazu wird eine 1 bis 20%ige Lösung dieses Silans in einer Wasser enthaltenden Lösung angesetzt und der Verbundwerkstoff wird hierin getaucht. Als
25 Lösungsmittel können aromatische und aliphatische Alkohole, aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe und andere gängige Lösemittel oder Gemische verwendet werden. Vorteilhaft ist der Einsatz von Ethanol, Octanol, Toluol, Hexan, Cylohexan und Octan. Nach abtropfen der anhaftenden Flüssigkeit wird der getränkten Verbundwerkstoff bei ca. 150 °C getrocknet und kann entweder direkt oder nach mehrmaliger nachfolgender Beschichtung und
30 Trocknung bei 150 °C als ionenleitender stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff genutzt werden. Hierzu eignen sich sowohl kationische als auch anionische Gruppen tragende Silane.

Es kann weiterhin vorteilhaft sein, wenn die Lösung oder Suspension zur Behandlung des Verbundwerkstoffs neben einem Trialkoxysilan auch saure oder basische Verbindungen und Wasser umfaßt. Vorzugsweise umfassen die sauren oder basischen Verbindungen zumindest eine dem Fachmann bekannte Brönstedt- oder Lewissäure oder -base.

5

Erfnungsgemäß kann der Verbundwerkstoff aber auch mit Lösungen, Suspensionen oder Solen behandelt werden die zumindest ein ionenleitendes Material aufweisen. Diese Behandlung kann einmal vorgenommen werden oder mehrfach wiederholt werden. Mit dieser Ausführungsart des erfungsgemäßen Verfahrens erhält man Schichten von einem oder 10 mehreren gleichen oder verschiedenen teilweise hydrolysierten oder nicht hydrolysierten Oxiden, Phosphaten, Phosphiden, Phosphonaten, Sulfaten, Sulfonaten, Vanadaten, Wolframaten, Molybdaten, Manganaten, Titanaten, Silikaten oder Gemische dieser der Elemente Al, K, Na, Ti, Fe, Zr, Y, Va, W, Mo, Ca, Mg, Li, Cr, Mn, Co, Ni, Cu oder Zn oder Gemische dieser Elemente.

15

Ionenleitende stoffdurchlässige Verbundwerkstoffe können in vielen Prozessen eingesetzt werden. Aufgrund der sauren Zentren an den inneren und/oder äußereren Oberflächen sind sie in der Lage viele Reaktionen zu katalysieren. Hier wären z.B. die Veresterungs- und Acetalisierungsreaktionen zu nennen, aber auch Umlagerungen und viele andere sauer 20 katalysierte Reaktionen.

Ebenfalls können die erfungsgemäßen ionenleitenden Verbundwerkstoffe in Brennstoffzellen eingesetzt werden. Dies bietet sich vor allem vor dem Hintergrund der besseren thermischen Stabilität im Vergleich zu Polymermembranen an. Heute ist der 25 Arbeitsbereich von Proton Exchange Membrane Brennstoffzellen durch den Einsatz von Nafion als Membran auf eine maximale Temperatur von 120 bis 130 °C beschränkt. Höhere Temperaturen führen zu einer starken Abnahme der Ionenleitfähigkeit des Nafions. Eine höhere Betriebstemperatur führt beim genannten Brennstoffzellen-Typ zu einer deutlichen Verbesserung der Standzeiten, da das Problem der Katalysatorvergiftung durch 30 Kohlenmonoxid zurückgedrängt wird. Zudem ist dadurch eine Direkt-Methanol-Brennstoffzelle leichter realisierbar.

Die erfindungsgemäßen ionenleitenden Verbundwerkstoffe eignen sich sehr gut als Ionentauscher-Membran in Elektrolyse, Membranelektrolyse und Elektrodialyse-Zellen. Sie erfüllen nahezu alle Ansprüche, die an eine Ionentauschemembran für diese Anwendungen gestellt wird. Als da wären, gute Permselektivität, hoher Ionenfluß und eine geringe Dicke der
5 Membran.

Da ionenleitende Schichten auch gleichzeitig sehr hydrophil sind, lassen sich ionenleitende stoffdurchlässige Verbundwerkstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20 in der Stofftrennung durch Pervaporation und Dampfpermeation bei Problemstellungen einsetzen, bei
10 denen es um die selektive Abtrennung von Wasser aus organischen Stoffströmen geht. Hauptanwendungsgebiet ist in diesem Fall die Lösungsmitteltrocknung, da hier häufig die derzeitig eingesetzten Membranwerkstoffe aufgrund des Quellungsverhaltens der Trägerpolymere und aufgrund der relativ geringen thermischen Stabilität dieser Polymere beschränkt sind auf einige wenige Lösungsmittel (Ethanol und ähnliche) und auf Temperaturen unter 100 °C.
15

Die größere thermische Stabilität der erfindungsgemäßen ionenleitenden stoffdurchlässigen Verbundwerkstoffen ermöglicht zudem den Einsatz dieser bei Hochtemperaturanwendungen der Pervaporation, wie die Behandlung von Teilströmen bei einer Rektifikation. Der enorme technische Vorteil liegt hier darin, daß die zu behandelnden Teilströme nicht mehr über
20 Wärmetauscher geführt werden müssen, sondern sie können mit der jeweiligen Prozeßtemperatur (die bei bis zu 250 °C liegen kann) direkt auf die Pervaporationsmembran geführt werden.

Die erfindungsgemäßen ionenleitenden Verbundwerkstoffe, das Verfahren zu deren
25 Herstellung und deren Verwendung wird an Hand der folgenden Beispiele beschrieben, ohne darauf beschränkt zu sein.

Beispiel 1.1 Nicht ionenleitender Verbundwerkstoff

a) 120 g Titantetraisopropylat werden mit 140 g entionisiertem Eis unter kräftigem Rühren bis
30 zur Feinstverteilung des entstehenden Niederschlages gerührt. Nach Zugabe von 160 g 25 %ige Salzsäure wird bis zu Klarwerden der Phase gerührt und 280 g α -Aluminiumoxid

des Typs CT3000SG der Fa. Alcoa, Ludwigshafen, zugegeben und über mehrere Tage bis zum Auflösen der Aggregate gerührt.

Anschließend wird diese Suspension in dünner Schicht auf ein Metallnetz aufgebracht bei 550 °C innerhalb kürzester Zeit verfestigt.

5

- b) 40 g Titanetraisopropylat wurden mit 20 g Wasser hydrolysiert und der entstandene Niederschlag wurde mit 120 g Salpetersäure (25 %ig) peptisiert. Diese Lösung wurde bis zum Klarwerden gerührt und nach Zugabe von 40 g Titandioxid der Fa. Degussa (P25) wurde bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt. Nachdem dieser Suspension weitere 10 250 ml Wasser zugegeben wurde, wird sie auf einen porösen Träger (nach Beispiel 1.1 a hergestellt) aufgebracht und bei ca. 500 °C innerhalb kürzester Zeit verfestigt.

Beispiel 1.2 Ionenleitender Verbundwerkstoff durch nachträgliche Behandlung eines Verbundwerkstoffes mit Silanen

- 15 Ein anorganischer, stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff gemäß Beispiel 1.1 b wurde in eine Lösung getaucht, die aus folgenden Komponenten bestand: 5 % Degussa Silan 285 (ein Propylsulfonsäure-triethoxy-silan), 20 % VE-Wasser in 75 % Ethanol. Vor der Benutzung mußte die Lösung 1h bei Raumtemperatur gerührt werden.
- 20 Nachdem man überstehende Lösung abtropfen lassen hatte, konnte der Verbundwerkstoff bei 80 °C bis 150 °C getrocknet und anschließend genutzt werden.

Beispiel 1.3

- Ein anorganischer, stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff gemäß Beispiel 1.1 wurde in eine 25 Lösung getaucht, die aus folgenden Komponenten bestand: 5 % Dynasilan 1172 der Fa. Sivento, 2,5 % Salzsäure 35 %ig; 30 % Ethanol und 62,5 % VE-Wasser. Vor Benutzung mußte die Lösung ca. 30 min bei Raumtemperatur gerührt werden.
- Nachdem man überstehende Lösung abtropfen lassen hatte, konnte der Verbundwerkstoff bei 80 °C bis 150 °C getrocknet und anschließend genutzt werden.

30

Beispiel 1.4 Ionenleitender Verbundwerkstoff durch Zugabe von Polyelektrylyten

30 g Titanetetraisopropylat wurden mit 20 g Wasser hydrolysiert und der entstandene Niederschlag wurde mit 120 g Salpetersäure (25 %ig) peptisiert. Diese Lösung wurde bis zum Klarwerden gerührt und nach Zugabe von 40 g Titandioxid der Fa. Degussa (P25) und 5 g (bis zu 30 g sind möglich) Nafion®-Pulver wurde bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt.

5 Anschließend wurde diese Suspension auf einen nach Beispiel 1.1 a hergestellten porösen Träger aufgebracht und bei ca. 500 °C innerhalb kürzester Zeit verfestigt.

Beispiel 1.5

50 g Titanetetraisopropylat wurden mit 20 g Wasser hydrolysiert und der entstandene Niederschlag wurde mit 120 g Salpetersäure (25 %ig) peptisiert. Diese Lösung wurde bis zum Klarwerden gerührt und nach Zugabe von 40 g Titandioxid der Fa. Degussa (P25) und 15 g eines kationischen Polyelektrolyten (Praestol 2350 der Fa. Stockhausen) wurde bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt. Anschließend wurde diese Suspension auf einen porösen Träger entsprechend Beispiel 1.1 a aufgebracht und bei ca. 300 °C innerhalb kürzester Zeit verfestigt.

Beispiel 1.6 Ionenleitender Verbundwerkstoff durch anorganische Schichten

20 g Aluminiumalkoholat und 17 g Vanadiumalkoholat wurden mit 20 g Wasser hydrolysiert und der entstandene Niederschlag wurde mit 120 g Salpetersäure (25 %ig) peptisiert. Diese Lösung wurde bis zum Klarwerden gerührt und nach Zugabe von 40g Titandioxid der Fa. Degussa (P25) wurde noch bis zum Auflösen aller Agglomerate gerührt. Nach Einstellung eines pH-Wertes von ca. 6 wurde die Suspension auf einen nach Beispiel 1.1 a hergestellten Verbundwerkstoff aufgerakelt. Man erhielt dann einen mit negativen Festladungen ausgestatteten ionenleitenden Verbundwerkstoff.

25

Beispiel 1.7

20 g Aluminiumalkoholat oder 20 g Tetraethylorthosilikat und 17 g Kaliumpermanganat wurden mit 20 g Wasser hydrolysiert und mit 6 %iger Wasserstoffperoxid-Lösung vollständig reduziert. Der entstandene Niederschlag wurde mit 100 g Natronlauge (25 %ig) teilweise peptisiert. Diese Suspension wurde 24 Stunden gerührt und nach Zugabe von 40 g Titandioxid der Fa. Degussa (P25) wurde noch bis zum Auflösen aller Agglomerate weitergerührt. Nach Einstellung eines pH-Wertes von ca. 8 wurde die Suspension auf einen nach Beispiel 1.1.a

hergestellten Träger aufgebracht und innerhalb von wenigen Sekunden verfestigt. Man erhielt durch diese Methode einen mit positiven Festladungen ausgestatteten ionenleitenden Verbundwerkstoff.

5 **Beispiel 1.8**

20 g Aluminiumalkoholat und 25 g Molybdänalkoholat wurden mit 20 g Wasser hydrolysiert und der entstandene Niederschlag wurde mit 100 g Natronlauge (25 %ig) peptisiert. Diese Lösung wurde bis zum Klarwerden gerührt. Nach Einstellung eines pH-Wertes von ca. 8 wurde die Suspension in dünner Schicht auf einen nach Beispiel 1.1.b hergestellten Verbundwerkstoff aufgesprüht und innerhalb von wenigen Sekunden verfestigt. Man erhielt einen mit positiven Festladungen ausgestatteten ionenleitenden Verbundwerkstoff.

Beispiel 1.9 Ionenleitender Verbundwerkstoff durch nachträgliche Siloxanschichten und Temperung

15 10 % Methyltriethoxisilan, 30 % Tetraethylorthosiloxan, und 10 % Silicasol (Levasil 200, der Fa. Bayer AG) und 50 % Wasser wurden unter Säurekatalyse miteinander vermischt. Die entstandene Suspension wurde dann durch Aufstreichen auf einen Träger gemäß Beispiel 1.1.b aufgebracht und durch eine Temperung bei ca. 500 °C verfestigt. So erhielt man einen kationenleitenden stoffdurchlässigen Verbundwerkstoff.

20

Beispiel 1.10 Ionenleitender Verbundwerkstoff mit Zeolithen

10 g Methyltriethoxisilan, 30 g Tetraethylorthosiloxan und 10 g Aluminiumtrichlorid wurden mit 50 g Wasser in 100 g Ethanol hydrolysiert. Hierzu wurden dann 190 g Zeolith USY (CBV 600 der Fa. Zeolyst) gegeben. Es wurde noch solange gerührt, bis sich alle Agglomerate 25 aufgelöst hatten und anschließend wurde die Suspension auf einen nach Beispiel 1.1 a hergestellten Verbundwerkstoff gestrichen und durch Temperaturbehandlung bei 700 °C verfestigt. So erhielt man einen kationenleitenden stoffdurchlässigen Verbundwerkstoff.

Beispiel 2.1 Kat. Reaktionen (Veresterung)

30 Als Katalysator für eine Veresterungsreaktion wurde ein ionenleitender Verbundwerkstoff mit negativen Festladungen an der Oberfläche folgendermaßen hergestellt. Es wurden 80 g Titanetraisopropylat mit 20 g Wasser hydrolysiert und der entstandene Niederschlag wird mit

120 g Salpetersäure (25 %ig) peptisiert. Diese Lösung wurde bis zum Klarwerden gerührt und nach Zugabe von 100 g Aluminiumoxid der Fa. Alcoa und 15 g Nafion® 117 (Aldrich) wurde bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt. Anschließend wurde diese Suspension auf einen nach Beispiel 1.1 a hergestellten Verbundwerkstoff aufgebracht und bei ca. 500 °C innerhalb 5 kürzester Zeit verfestigt.

Der so hergestellte Verbundwerkstoff wurde in ein Reaktionsgefäß dermaßen eingebracht, daß die Reaktionslösung (Essigsäure und n-Butanol im stöchiometrischen Verhältnis) durch die Poren des Verbundwerkstoffs hindurch gepreßt wird. In den Poren und im nachgeschalteten 10 Reaktionsraum fand dann die katalysierte Veresterung statt. Diese Art der Reaktionsführung führt zwar nicht zu gleich hohen Raum-Zeit-Ausbeuten wie eine homogen katalysierte Reaktion (mit p-Toluolsulfonsäure als Katalysator), hat aber den Vorteil, daß die Behälter nicht vom Katalysator angegriffen werden und der Katalysator nicht in einem gesonderten Aufarbeitungsschritt vom Produkt abgetrennt werden muß. Zudem ist die spezifische aktive 15 Oberfläche des ionenleitenden Verbundwerkstoffes größer als die der verfügbaren Nafion-Partikel, was zu einer Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute gegenüber bekannten heterogen katalysierten Veresterungen führt.

Beispiel 2.2 Brennstoffzellen

- 20 g Aluminiummethanolat und 17 g Vanadiumchlorid wurden mit 20 g Wasser hydrolysiert und der entstandene Niederschlag wurde mit 120 g Salpetersäure (25 %ig) peptisiert. Diese Lösung wurde bis zum Klarwerden gerührt und nach Zugabe von 40 g Titandioxid der Fa. Degussa (P25) wurde noch bis zum Auflösen aller Agglomerate gerührt. Nach Einstellung eines pH-Wertes von ca. 6 wurde die Suspension auf einen porösen Träger aufgebracht und innerhalb 25 einiger Sekunden bei ca. 500 °C verfestigt. Anschließend wurde diese Suspension in einer sehr dünnen Schicht auf eine poröse Membran die entsprechend Beispiel 1.1 a hergestellt wurde aufgetragen. Nach der Temperung bei 450 °C erhält man eine protonenleitende Membran die in einer PEM-Brennstoffzelle eingesetzt werden kann.
- 30 Untersuchungen zur Protonenleitfähigkeit dieser und einer kommerziell erhältlichen Membrane (Nafion 117, Fa. Aldrich) bei unterschiedlichen Temperaturen und einer angelegten Spannung von 2,0 Volt ergaben die in der folgenden Tabelle zusammengefaßten Ergebnisse.

Membran	U [V]	T [°C]	I [mA/cm ²]
Nafion 117	2	60	124
	2	80	107
	2	110	41
	2	130	5
	2	150	< 2
Bsp. 2.2	2	60	105
	2	80	101
	2	110	98
	2	130	71
	2	150	64

Beispiel 2.3 Elektrodialyse

- Bei der Aufarbeitung von Säuren oder Basen, die im Gemisch mit organischen Lösungsmitteln anfallen sind Elektrodialysemembranen die aus organischen Polymeren bestehen ungeeignet. In einem solchen Fall wurde eine besser geeignete Membran folgendermaßen hergestellt. 80 g Titanetraisopropylat wurden mit 20 g Wasser hydrolysiert und der entstandene Niederschlag wird mit 120 g Salpetersäure (25 %ig) peptisiert. Diese Lösung wurde bis zum Klarwerden gerührt und nach Zugabe von 60 g Titandioxid P25 der Fa. Degussa und 10 g Nafion® 117 (Aldrich) wurde bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt.

Mit einer so hergestellten Kationentauscher-Membran lassen sich Stoffströme mittels Elektrodialyse aufarbeiten, die größere Mengen an Weichmachern oder Lösungsmitteln enthalten. Durch den Einsatz einer solchen Membrane gelang die Aufarbeitung eines Natriumhydroxid enthaltenden Abwassers, daß größere Mengen eines langkettigen Alkohols enthielt, der organische Polymermembranen durch starke Quellung zerstörte.

Beispiel 2.5 Pervaporation

- Da ionenleitende Schichten auch gleichzeitig sehr hydrophil sind, lassen sich ionenleitende stoffdurchlässige Verbundwerkstoffe in der Stofftrennung durch Pervaporation sehr gut einsetzen. Hierzu wurde eine folgendermaßen hergestellte Membrane genutzt. 20g

Aluminiumalkoholat und 25 g Molybdenyl acetylacetonat (Lancaster) wurden mit 20 g Wasser hydrolysiert und der entstandene Niederschlag wurde mit 100 g Natronlauge (25 %ig) peptisiert. Diese Lösung wurde bis zum Klarwerden gerührt und nach Zugabe von 40 g Titandioxid der Fa. Degussa (P25) wurde noch bis zum Auflösen aller Agglomerate gerührt.

- 5 Nach Einstellung eines pH-Wertes von ca. 8 wurde die Suspension auf einen nach Beispiel 1.1 a hergestellten porösen Träger aufgebracht und innerhalb kürzester Zeit bei 500 °C verfestigt.

Mit dieser Membran war es möglich ein Gemisch aus 80 % Ethanol und 20 % Wasser zu entwässern. Der Fluß durch die Membrane lag bei ca. $1\ 050\ \text{g m}^{-2}\ \text{h}^{-1}$ mit einem Ethanolgehalt
10 von ca. 2 % bis 3 % im Permeat. Die Temperatur des Retentats betrug 115 °C. Der Permeatdruck betrug 25 mbar.

Patentansprüche

1. Stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff auf Basis zumindest eines durchbrochenen und
5 stoffdurchlässigen Trägers, der auf zumindest einer Seite des Trägers und im Inneren des Trägers zumindest eine anorganische Komponente aufweist, die im wesentlichen zumindest eine Verbindung aus einem Metall, einem Halbmetall oder einem Mischmetall mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe aufweist,
dadurch gekennzeichnet,
10 daß der Verbundwerkstoff ionenleitende Eigenschaften aufweist.
2. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Verbundwerkstoff bei einer Temperatur von -40 °C bis 300 °C ionenleitend ist.
15
3. Verbundwerkstoff nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Verbundwerkstoff bei einer Temperatur von -10 °C bis 200 °C ionenleitend ist.
- 20 4. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Verbundwerkstoff zumindest ein anorganisches und/oder organisches Material aufweist, das ionenleitende Eigenschaften aufweist.
- 25 5. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß zumindest ein anorganisches und/oder organisches Material, das ionenleitende Eigenschaften aufweist, als Beimischung im Gefüge des Verbundwerkstoffes enthalten ist.
- 30 6. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,

daß die inneren und/oder äußeren Oberflächen der im Verbundwerkstoff vorhandenen Partikel mit einer Schicht aus einem anorganischen und/oder organischen Material überzogen sind.

- 5 7. Verbundwerkstoff nach Anspruch 6,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß die Schicht eine Dicke von 0,0001 bis 1 µm aufweist.
- 10 8. Verbundwerkstoff nach Anspruch 6,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß die Schicht eine Dicke von 0,001 bis 0,05 µm aufweist.
- 15 9. Verbundwerkstoff nach Anspruch 4,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß zumindest ein anorganisches und/oder organisches Material, welches ionenleitende Eigenschaften aufweist, in den Zwischenkornvolumen des Verbundwerkstoffes vorhanden ist.
- 20 10. Verbundwerkstoff nach Anspruch 9,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß zumindest ein anorganisches und/oder organisches Material, welches ionenleitende Eigenschaften aufweist, die Zwischenräume des Verbundwerkstoffes ausfüllt.
- 25 11. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 10,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß das ionenleitende Material ionische Gruppen aus der Gruppe der Sulfonsäure-, Phosphonsäure-, Carbonsäure-, tetra-Organylammnonium-, tetra-Organylphosphoniumgruppen oder Gemische dieser Gruppen aufweist.
- 30 12. Verbundwerkstoff nach Anspruch 11,
 dadurch gekennzeichnet,

daß die ionischen Gruppen chemisch und/oder physikalisch an die anorganischen Partikel gebundene organische Verbindungen sind.

13. Verbundwerkstoff nach Anspruch 12,

5 dadurch gekennzeichnet,

daß die ionischen Gruppen über Aryl- und/oder Alkylketten mit der inneren und/oder äußeren Oberfläche der im Verbundwerkstoff vorhandenen Partikel verbunden sind.

14. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 13,

10 dadurch gekennzeichnet,

daß als organisches ionenleitendes Material zumindest ein Polymer im Verbundwerkstoff vorhanden ist.

15. Verbundwerkstoff nach Anspruch 14,

15 dadurch gekennzeichnet,

daß das Polymer ein sulfonierte Polytetrafluoroethylen, sulfonierte Polyvinylidenfluorid, aminolysiertes Polytetrafluorethylen, aminolysiertes Polyvinylidenfluorid, sulfonierte Polysulfon, aminolysiertes Polysulfon, sulfonierte Polyetherimid, aminolysiertes Polyetherimid oder ein Gemisch aus diesen ist.

20

16. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 10,

dadurch gekennzeichnet,

daß als anorganische ionenleitende Materialien zumindest eine Verbindung aus der Gruppe der Oxide, Phosphate, Phosphide, Phosphonate, Sulfate, Sulfonate, Vanadate, Stannate, Plumbate, Chromate, Wolframate, Molybdate, Manganate, Titanate, Silikate, Alumosilikate und Aluminate oder Gemische dieser Verbindungen zumindest eines der Elemente Al, K, Na, Ti, Fe, Zr, Y, Va, W, Mo, Ca, Mg, Li, Cr, Mn, Co, Ni, Cu oder Zn oder ein Gemisch dieser Elemente vorhanden ist.

30 17. Verbundwerkstoff nach Anspruch 16,

dadurch gekennzeichnet,

daß als anorganische ionenleitende Materialien zumindest eine teilhydrolysierte Verbindung aus der Gruppe der Oxide, Phosphate, Phosphide, Phosphonate, Sulfate, Sulfonate, Vanadate, Stannate, Plumbate, Chromate, Wolframate, Molybdate, Manganate, Titanate, Silikate, Alumosilikate und Aluminat oder Gemische dieser Verbindungen zumindest eines der Al, K, Na, Ti, Fe, Zr, Y, Va, W, Mo, Ca, Mg, Li, Cr, Mn, Co, Ni, Cu 5 oder Zn oder ein Gemisch dieser Elemente vorhanden ist.

18. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 16 oder 17,
dadurch gekennzeichnet,
- 10 daß als anorganisches ionenleitendes Material zumindest eine teilweise nicht hydrolysierbare Gruppen tragende amorphe und/oder kristalline Verbindung zumindest eines der Elemente Zr, Si, Ti, Al, Y oder Vanadium oder ein Gemisch dieser Elemente oder Verbindungen vorhanden ist.
- 15 19. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 18,
dadurch gekennzeichnet,
daß der ionenleitende Verbundwerkstoff flexibel ist.
20. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 19,
dadurch gekennzeichnet,
daß der ionenleitende Verbundwerkstoff bis zu einem kleinsten Radius von 1 mm biegbare ist.
- 25 21. Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoff auf Basis zumindest eines durchbrochenen und stoffdurchlässigen Trägers, der auf zumindest einer Seite des Trägers und im Inneren des Trägers zumindest eine anorganische Komponente aufweist, die im wesentlichen zumindest eine Verbindung aus einem Metall, einem Halbmetall oder einem Mischmetall mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß ein Verbundwerkstoff mit ionenleitenden Eigenschaften hergestellt wird.
- 30 22. Verfahren nach Anspruch 21,
dadurch gekennzeichnet,

daß der ionenleitende stoffdurchlässige Verbundwerkstoff durch Behandlung eines Verbundwerkstoffes, der keine ionenleitenden Eigenschaften aufweist, mit zumindest einem ionenleitenden Material oder mit zumindest einem Material, welches nach einer weiteren Behandlung ionenleitende Eigenschaften aufweist, erhalten wird.

5

23. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 21 oder 22,

dadurch gekennzeichnet,

daß der ionenleitende stoffdurchlässige Verbundwerkstoff durch Behandlung eines Verbundwerkstoffes, der eine Porenweite von 0,001 bis 5 µm und keine ionenleitenden 10 Eigenschaften aufweist, mit zumindest einem ionenleitenden Material oder mit zumindest einem Material, welches nach einer weiteren Behandlung ionenleitende Eigenschaften aufweist, erhalten wird.

10

24. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 21 bis 23,

15 dadurch gekennzeichnet,

daß die Behandlung des Verbundwerkstoffes mit zumindest einem ionenleitenden Material oder zumindest einem Material, welches nach einer weiteren Behandlung ionenleitende Eigenschaften aufweist, durch Tränken, Tauchen, Bestreichen, Aufwalzen, Aufrakeln, Besprühen oder andere Beschichtungstechniken erfolgt.

20

25. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 21 bis 24,

dadurch gekennzeichnet,

daß der Verbundwerkstoff nach der Behandlung mit zumindest einem ionenleitenden Material oder zumindest einem Material, welches nach einer weiteren Behandlung 25 ionenleitende Eigenschaften aufweist, thermisch behandelt wird.

26. Verfahren nach Anspruch 25,

dadurch gekennzeichnet,

daß die thermische Behandlung bei einer Temperatur von 100 bis 700 °C durchgeführt 30 wird.

27. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 21 bis 26,

dadurch gekennzeichnet,

daß das ionenleitende Material oder das Material, welches nach einer weiteren Behandlung ionenleitende Eigenschaften aufweist, in Form einer Lösung mit einem Lösungsmittelanteil von 1-99% aufgebracht wird.

- 5 28. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 21 bis 27,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Material zur Herstellung des ionenleitenden Verbundwerkstoffes Polyorganylsiloxane, die zumindest einen ionischen Bestandteil aufweisen, eingesetzt werden.

10

29. Verfahren nach Anspruch 28,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Polyorganylsiloxane unter anderem ein Polyalkyl- und/oder Polyarylsiloxan und/oder weitere Bestandteile umfaßt.

15

30. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 21 bis 29,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Material zur Herstellung des ionenleitenden Verbundwerkstoffes Brönstedtsäuren oder -basen eingesetzt werden.

20

31. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 21 bis 29,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Material zur Herstellung des ionenleitenden Verbundwerkstoffes zumindest eine saure und/oder basische Gruppen enthaltende Trialkoxysilanlösung oder -suspension eingesetzt wird.

- 25
32. Verfahren nach Anspruch 31,
dadurch gekennzeichnet,
daß zumindest eine der sauren oder basischen Gruppen eine quartäre Ammonium-, Phosphonium-, Alkylsulfonsäure-, Carbonsäure- oder Phosphonsäuregruppe ist.

- 30
33. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 31 oder 32,

dadurch gekennzeichnet,
daß die Lösung oder Suspension zur Behandlung des Verbundwerkstoffes neben einem Trialkoxysilan auch saure oder basische Verbindungen und Wasser umfaßt.

- 5 34. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 31 bis 33,
dadurch gekennzeichnet,
daß die sauren oder basischen Verbindungen eine Brönstedt- oder eine Lewissäure oder -base umfaßt.
- 10 35. Verfahren nach Anspruch 21,
dadurch gekennzeichnet,
daß der ionenleitende Verbundwerkstoff durch Einsatz zumindest eines ionenleitenden Materials oder durch Einsatz zumindest eines Materials, welches nach einer weiteren Behandlung ionenleitende Eigenschaften aufweist, bei der Herstellung des
15 Verbundwerkstoffes erhalten wird.
36. Verfahren nach Anspruch 35,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Verbundwerkstoff durch Einsatz zumindest einer polymergebundener
20 Brönstedtsäure oder -base bei der Herstellung des Verbundwerkstoffes erhalten wird.
37. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 35 oder 36,
dadurch gekennzeichnet,
daß der ionenleitende Verbundwerkstoff durch Einsatz zumindest eines Sols, das
25 Festladungen tragende Polymerpartikel oder Polyelektrolytlösungen umfaßt, erhältlich ist.
38. Verfahren nach Anspruch 37,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Festladungen tragende Polymer oder der Polyelektrolyt einen Schmelz- oder
30 Erweichungspunkt unterhalb von 500°C besitzt.
39. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 37 oder 38,

- dadurch gekennzeichnet,
daß das Festladungen tragende Polymer oder der Polyelektrolyt sulfonierte
Polytetrafluorethylen, sulfonierte Polyvinylidenfluorid, aminolysiertes Polytetra-
fluorethylen, aminolysiertes Polyvinylidenfluorid, sulfonierte Polysulfon, aminolysiertes
5 Polysulfon, sulfonierte Polyetherimid, aminolysiertes Polyetherimid oder ein Gemisch aus
diesen umfaßt.
40. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 37 bis 39,
dadurch gekennzeichnet,
10 daß der Anteil des Festladungen tragenden Polymers oder des Polyelektrolyten im
eingesetzten Sol zwischen 0,001 % und 50,0 % liegt.
41. Verfahren nach Anspruch 40,
dadurch gekennzeichnet,
15 daß der Anteil des Festladungen tragenden Polymers oder des Polyelektrolyten im
eingesetzten Sol zwischen 0,01 % und 25 % liegt.
42. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 37 bis 41,
dadurch gekennzeichnet,
20 daß das Polymer sich bei der Bearbeitung chemisch und physikalisch oder chemisch oder
physikalisch verändern kann.
43. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 35 bis 42,
dadurch gekennzeichnet,
25 daß der ionenleitende Verbundwerkstoff durch Einsatz eines Sols, welches zumindest ein
ionenleitendes Material oder zumindest ein Material, welches nach einer weiteren
Behandlung ionenleitende Eigenschaften aufweist, aufweist, bei der Herstellung des
Verbundwerkstoffes erhalten wird.
- 30 44. Verfahren nach Anspruch 43,
dadurch gekennzeichnet,

daß dem Sol Materialien zugesetzt werden, die zur Bildung von anorganischen ionenleitenden Schichten auf den inneren und/oder äußeren Oberflächen der im Verbundwerkstoff enthaltenen Partikel führen.

- 5 45. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 43 oder 44,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Sol durch Hydrolysieren zumindest einer Metallverbindung, zumindest einer Halbmetallverbindung oder zumindest einer Mischmetallverbindung oder eine Kombination dieser Verbindungen mit einer Flüssigkeit, einem Gas und/oder einem
10 Feststoff erhalten wird.
46. Verfahren nach Anspruch 45,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Flüssigkeit, Gas und/oder Feststoff zur Hydrolyse Wasser, Wasserdampf, Eis,
15 Alkohol oder Säure oder eine Kombination dieser Verbindungen eingesetzt wird.
47. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 45 oder 46,
dadurch gekennzeichnet,
daß die zu hydrolysierende Verbindung vor der Hydrolyse in Alkohol und/oder in eine
20 Säure gegeben wird.
48. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 45 bis 47,
dadurch gekennzeichnet,
daß zumindest ein Nitrat, Chlorid, Carbonat oder ein Alkoholat eines Metalls oder
25 Halbmetalls hydrolysiert wird.
49. Verfahren nach Anspruch 48,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Nitrat, Chlorid, Carbonat, oder Alkoholat eine Verbindung der Elemente Ti, Zr,
30 V, Mn, W, Mo, Cr, Al, Si, Sn und/oder Y ist.
50. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 43 bis 49,

dadurch gekennzeichnet,
daß dem Sol zur Herstellung des Verbundwerkstoffes zumindest eine in Wasser und/oder Alkohol lösliche Säure oder Base zugegeben wird.

5 51. Verfahren nach Anspruch 50,

dadurch gekennzeichnet,
daß eine Säure oder Base der Elemente Li, Na, Mg, K, Ca, Ba, V, Y, Zn, Ti, Cr, W, Mo, Zr, Mn, Al, Si, P oder S zugegeben wird.

10 52. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 43 bis 51,

dadurch gekennzeichnet,
daß das Sol nichtstöchiometrische Metall-, Halbmetall- oder Nichtmetalloxide beziehungsweise Hydroxide umfaßt, die durch Änderung der Oxidationsstufe des entsprechenden Elements erzeugt wurden.

15

53. Verfahren nach Anspruch 52,

dadurch gekennzeichnet,
daß die Änderung der Oxidationsstufe durch Reaktion mit organische Verbindungen oder anorganische Verbindungen oder durch elektrochemische Reaktionen erfolgt.

20

54. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 52 oder 53,

dadurch gekennzeichnet,
daß die Änderung der Oxidationsstufe durch Reaktion mit einem Alkohol, Aldehyd, Zucker, Ether, Olefin, Peroxid oder Metallsalz erfolgt.

25

55. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 52 bis 54,

dadurch gekennzeichnet,
daß Verbindungen der Elemente Cr, Mn, V, Ti, Sn, Fe, Mo, W oder Pb die Oxidationsstufe wechseln.

30

56. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 43 bis 55,

dadurch gekennzeichnet,

daß dem Sol Substanzen zugesetzt werden, die zur Bildung von anorganischen ionenleitenden Strukturen führen.

57. Verfahren nach Anspruch 56,
5 dadurch gekennzeichnet,
daß dem Sol Zeolith- und/oder β -Alumosilikatpartikel zugesetzt werden.
58. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 56 oder 57,
dadurch gekennzeichnet,
10 daß eine zu hydrolysierende Verbindung nicht hydrolysierbare Gruppen neben hydrolysierbaren Gruppen trägt.
59. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 56 bis 58,
dadurch gekennzeichnet,
15 daß eine zu hydrolysierende Verbindung eine Alkyl-trialkoxi- oder Dialkyl-dialkoxi- oder Trialkyl-alkoxi-verbindung des Silizium ist.
60. Verwendung eines Verbundwerkstoffes gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 20
als Katalysator für sauer oder basisch katalysierten Reaktionen.
20
61. Verwendung eines Verbundwerkstoffes gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 20
als Membrane in Brennstoffzellen.
62. Verwendung eines Verbundwerkstoffes gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 20
25 als Membran in der Elektrodialyse, der Membranelektrolyse oder der Elektrolyse.
63. Verwendung eines Verbundwerkstoffes gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 20
als Pervaporationsmembran.
- 30 64. Verwendung eines Verbundwerkstoffes gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 20
als Dampfpermeationsmembran.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 99/00875

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01D53/22 B01D35/06 H01M8/10 B01D71/02 B01D53/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01D H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 244 986 A (PARUSO DEBORAH M ET AL) 13 January 1981 (1981-01-13) column 1, line 10 – column 2, line 52; claims 1,2 ---	1-8,21, 23,24, 43-50, 56,61
A	US 5 232 681 A (HARTUNG RUEDIGER) 3 August 1993 (1993-08-03) column 4, line 9 – column 5, line 20; claim 1 --- -/-	1,9,10, 21,25, 45,48, 49,61

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

6 September 1999

17/09/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Faria, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/DE 99/00875	
---	--

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 376 442 A (DAVIDSON ALEXANDER P ET AL) 27 December 1994 (1994-12-27) column 5, line 3 – line 14; claims 1,2,6 ----	1,19-21, 24, 43-45, 62-64
A	WO 96 00198 A (PENTH BERND) 4 January 1996 (1996-01-04) page 3, paragraphs 1,2; claims 1,4,6,7 -----	1,21, 43-47, 60-64

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 99/00875

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4244986	A 13-01-1981	NONE		
US 5232681	A 03-08-1993	DE 4041890 A		02-07-1992
		DE 59102565 D		22-09-1994
		EP 0492334 A		01-07-1992
		JP 4275974 A		01-10-1992
US 5376442	A 27-12-1994	US 5605628 A		25-02-1997
		AU 610803 B		23-05-1991
		AU 3509389 A		30-11-1989
		AU 619549 B		30-01-1992
		AU 3509589 A		30-11-1989
		CA 1336872 A		05-09-1995
		CA 1338853 A		21-01-1997
		CN 1038776 A, B		17-01-1990
		DK 249689 A		25-11-1989
		EP 0344961 A		06-12-1989
		EP 0348041 A		27-12-1989
		JP 2099126 A		11-04-1990
		JP 2035917 A		06-02-1990
		JP 2873293 B		24-03-1999
		US 4935139 A		19-06-1990
		AT 165250 T		15-05-1998
		AU 5046690 A		05-09-1990
		DE 69032270 D		28-05-1998
		DE 69032270 T		03-12-1998
		EP 0474634 A		18-03-1992
		WO 9009231 A		23-08-1990
		KR 139817 B		01-06-1998
WO 9600198	A 04-01-1996	DE 4421978 A		04-01-1996
		DE 4437767 A		25-04-1996
		DE 4439722 A		15-05-1996
		EP 0766657 A		09-04-1997
		US 5885657 A		23-03-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/00875

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES	IPK 6 B01D53/22 B01D35/06 H01M8/10 B01D71/02 B01D53/32
--	--

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B01D H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 244 986 A (PARUSO DEBORAH M ET AL) 13. Januar 1981 (1981-01-13) Spalte 1, Zeile 10 – Spalte 2, Zeile 52; Ansprüche 1,2 ---	1-8,21, 23,24, 43-50, 56,61
A	US 5 232 681 A (HARTUNG RUEDIGER) 3. August 1993 (1993-08-03) Spalte 4, Zeile 9 – Spalte 5, Zeile 20; Anspruch 1 ---	1,9,10, 21,25, 45,48, 49,61 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

6. September 1999

17/09/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Faria, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/00875

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 376 442 A (DAVIDSON ALEXANDER P ET AL) 27. Dezember 1994 (1994-12-27) Spalte 5, Zeile 3 – Zeile 14; Ansprüche 1,2,6 ----	1,19-21, 24, 43-45, 62-64
A	WO 96 00198 A (PENTH BERND) 4. Januar 1996 (1996-01-04) Seite 3, Absätze 1,2; Ansprüche 1,4,6,7 -----	1,21, 43-47, 60-64

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentligen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/00875

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4244986 A	13-01-1981	KEINE	
US 5232681 A	03-08-1993	DE 4041890 A DE 59102565 D EP 0492334 A JP 4275974 A	02-07-1992 22-09-1994 01-07-1992 01-10-1992
US 5376442 A	27-12-1994	US 5605628 A AU 610803 B AU 3509389 A AU 619549 B AU 3509589 A CA 1336872 A CA 1338853 A CN 1038776 A, B DK 249689 A EP 0344961 A EP 0348041 A JP 2099126 A JP 2035917 A JP 2873293 B US 4935139 A AT 165250 T AU 5046690 A DE 69032270 D DE 69032270 T EP 0474634 A WO 9009231 A KR 139817 B	25-02-1997 23-05-1991 30-11-1989 30-01-1992 30-11-1989 05-09-1995 21-01-1997 17-01-1990 25-11-1989 06-12-1989 27-12-1989 11-04-1990 06-02-1990 24-03-1999 19-06-1990 15-05-1998 05-09-1990 28-05-1998 03-12-1998 18-03-1992 23-08-1990 01-06-1998
WO 9600198 A	04-01-1996	DE 4421978 A DE 4437767 A DE 4439722 A EP 0766657 A US 5885657 A	04-01-1996 25-04-1996 15-05-1996 09-04-1997 23-03-1999